



33234

# Offenlegungsschrift 2064 474

Aktenzeichen: P 20 64 474.0

Anmeldetag: 30. Dezember 1970

Offenlegungstag: 15. Juli 1971

Ausstellungspriorität: —

(20) Unionspriorität  
 (21) Datum: 5. Januar 1970  
 (22) Land: V. St. v. Amerika  
 (23) Aktenzeichen: 802

(24) Bezeichnung: Phosphor- und Thiophosphorsäureester substituierter Hydantoine,  
 Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung

(25) Zusatz zu: —

(26) Ausscheidung aus: —

(27) Anmelder: Esso Research and Engineering Co., Linden, N. J. (V. St. A.)

Vertreter: Uexküll, J. D. Frhr. v., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.;  
 Stolberg-Wernigerode, U. Graf zu, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.;  
 Patentanwälte, 2000 Hamburg

(28) Als Erfinder benannt: Singhal, Gopal H., Westfield, N. J. (V. St. A.)

Bezeichnung gemäß Art. 17 Abs. 1 Nr. 1 PatG v. 4.9.1967 (RUBR. I S. 962): —

Esso Research and  
Engineering Company

Linden, N.J./V.St.A.

(US 802 - prio 5. Januar 1970  
7571)

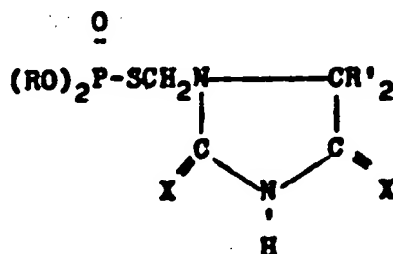
Hamburg, den 22. Dezember 1970

**Phosphor- und Thiophosphorsäureester substituierter  
Hydantoine, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren  
Verwendung**

---

Die Erfindung betrifft neuartige Phosphor- und Thiophosphor-  
säureester von Hydantoinen. Weiterhin betrifft die Erfindung  
ein Verfahren zur Herstellung von Phosphor- und Thiophosphor-  
säureesterderivaten von sowohl in 1- als auch in 5-Stellung  
substituierten Hydantoinen. Schließlich ist Gegenstand der  
Erfindung die Verwendung der neuartigen Verbindungen als  
Pestizide, insbesondere als Insektizide.

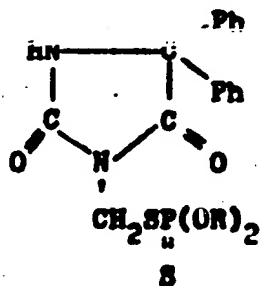
Eine Anzahl von Phosphor- und Thiophosphorsäureesterderivaten  
von Hydantoinen ist bereits bekannt. So beschreibt beispiels-  
weise die USA-Patentschrift 2 928 841 Verbindungen der folgen-  
den allgemeinen Formel



109829/1941

in der R ein niederer Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, X einmal Sauerstoff und einmal Sauerstoff oder Schwefel bedeutet und R' ein Wasserstoffatom oder ein niederer Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist. Von diesen Verbindungen wird behauptet, daß sie als Insektizide brauchbar sind. Die Verbindungen unterscheiden sich von denen der vorliegenden Erfindung durch die Stellung des Thiophosphorsäurerestes relativ zum Hydantoinring, nämlich durch die Substitution in der 1-Stellung statt der 3-Stellung; es wird weiter unten gezeigt werden, daß eine Substitution am Stickstoffatom 3 bei den vorbekannten Verbindungen tatsächlich zu einem Verlust der pestiziden Wirksamkeit dieser Verbindungen führt, obwohl die Verbindungen dadurch strukturell denen der vorliegenden Erfindung noch näher kommen.

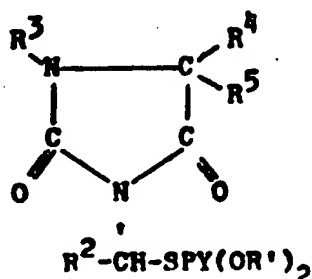
Aus der ebenfalls vorveröffentlichten französischen Patentschrift 1 093 728 ist die Synthese von insektizid wirksamen Thiophosphorsäureestern des Hydantoins bekannt. Die Verbindungen dieser Vorveröffentlichung entsprechen der folgenden allgemeinen Formel:



109829/1941

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung konnte gezeigt werden, daß bei diesen Verbindungen eine Substitution in 1-Stellung zu einer deutlichen Steigerung der pestiziden Wirksamkeit führt. Darüber hinaus hat sich gezeigt, daß die pestizide Wirksamkeit gesteigert werden kann, wenn man am Kohlenstoffatom 5 aliphatische Reste anstelle der Phenylreste einführt.

Aus der kürzlich veröffentlichten holländischen Patentanmeldung 6 900 039 kann ebenfalls entnommen werden, daß O,O-Dialkylphosphordithio- und -monothioester, welche den Hydantoinkern enthalten, als Insektizide brauchbar sind. Diese Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel



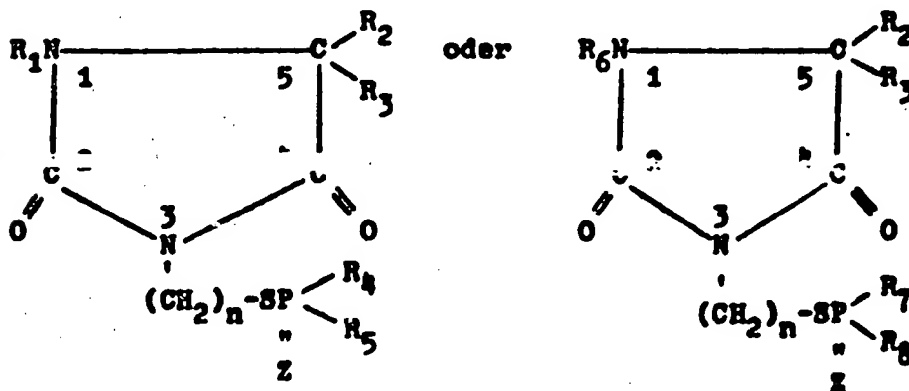
in welcher Y ein Sauerstoff- oder Schwefelatom ist, R' einen  $\text{CH}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5$  Rest und  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  ein Wasserstoffatom oder Methylrest bedeuten, wobei mindestens einer der Reste  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  ein Methylrest sein muß, während die anderen Wasserstoffatome sind und wobei entweder  $\text{R}^4$  oder  $\text{R}^5$  ein Wasserstoffatom darstellen.

109829/1941

Diese Verbindungen sind für Säugetiere äußerst toxisch. Es wurde jedoch überraschend entdeckt, daß bei sorgfältiger Wahl der Substituenten  $R^3$  und  $R^1$ , insbesondere wenn  $R^3$  ein organischer Rest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen ist, das Toxizitätsniveau merklich gesenkt werden kann. Wenn darüber hinaus die Alkoxyreste in der vorstehenden Formel durch  $C_1$  bis  $C_6$  Alkylthio- und Alkylreste ersetzt werden, wird eine weitere beachtliche Verminderung der Toxizität beobachtet.

Der Erfindung liegt demgemäß die Aufgabe zugrunde, neue Thiophosphor- und Phosphorsäurederivate von Hydantoinen vorzuschlagen, welche hervorragende pestizide Wirksamkeit und gleichzeitig eine geringe Toxizität für Säugetiere, verglichen mit den bislang bekannten Verbindungen, besitzen.

Gegenstand der Erfindung sind somit Verbindungen der folgenden allgemeinen Formeln



109829/1941

in denen  $R_1$  ein organischer Rest ist,  $R_2$  und  $R_3$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls halogensubstituierten  $C_1$  bis  $C_4$  Alkylrest bedeuten,  $R_4$  ein  $C_1$  bis  $C_6$  Alkoxyrest ist,  $R_5$  ein jeweils gegebenenfalls halogensubstituierter  $C_1$  bis  $C_6$  Alkylrest,  $C_1$  bis  $C_6$  Alkylthioest oder Phenoxyrest ist,  $R_6$  ein organischer Rest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen ist,  $R_7$  und  $R_8$   $C_1$  bis  $C_6$  Alkoxyreste darstellen,  $R_9$  auch ein gegebenenfalls halogensubstituierter  $C_1$  bis  $C_6$  Alkylrest,  $C_1$  bis  $C_6$  Alkylthioest, oder Phenoxyrest, z.B. ein Halogenalkylrest ist,  $X$  ein Sauerstoff- oder Schwefelatom darstellt und  $n = 1$  bis  $4$  ist.

In der vorstehenden Formel kann  $R_1$  ein beliebiger geeigneter organischer Rest sein. Darunter werden einwertige, aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und heterocyclische Rest sowie deren substituierte Abkömmlinge verstanden. Die organischen Reste können durch beliebige Substituenten substituiert sein, welche die pestizide Wirksamkeit der Verbindungen nicht stören, z.B. Halogenatome, wie Chlor oder Brom, Nitrogruppen, Alkoxyreste, wie beispielsweise Methoxy-, Äthoxy- und ähnliche Reste, Carboalkoxyreste, wie Carboethoxy- oder Carboäthoxyreste, Dialkylaminoreste, wie Dimethylamino-, Diäthylamino- oder Methyläthylaminoreste, Thioalkylreste, wie Methylthio- oder Äthylthioester, Acylreste, wie Acetyl-, Propionyl- oder Benzoylreste und andere.

109829/1941

Wenn in der obigen Formel die organischen Reste aliphatische Reste sind, dann kann es sich beispielsweise um Alkyl-, Alkynyl-, Aalkyl- und/oder Aalkenylreste sowie  $C_3$  bis  $C_7$  Cycloalkyl- oder  $C_4$  bis  $C_9$  Cycloalkylalkylreste handeln.

Ein beliebiger geeigneter Alkylrest kann beispielsweise der organische Rest sein, z.B. ein Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Amyl- oder ein isomerer Rest, wie z.B. ein 1-Methylbutylrest, 2-Methylbutyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, 1,2-Dimethylpropyl-, 2,2-Dimethylpropyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, 1,2-Dimethylpropyl-, 2,2-Dimethylpropyl-, 1-Äthylpropylrest sowie die entsprechenden gerad- und verzweigt-kettigen Isomeren des Hexylrestes.

Geeignete Alkenylreste sind beispielsweise der Äthenyl-, 1-Propenyl-, 2-Propenyl-, Isopropenyl-, 1-Butenyl-, 2-Butenyl-, 3-Butenylrest sowie die entsprechenden verzweigt-kettigen Isomeren, wie z.B. der 1-Isobutenyl-, 2-Isobutenyl-, 2-sec.-Butenyl-, 3-sec.-Butenylrest einschließlich des 1-Methylen-2-propenylrestes, der 1-Pentenyl-, 2-Pentenyl-, 3-Pentenyl- und 4-Pentenylrest einschließlich der entsprechenden verzweigt-kettigen Isomeren, der 1-Hexenyl-, 2-Hexenyl-, 3-Hexenyl-, 4-Hexenyl- und 5-Hexenylrest sowie die entsprechenden verzweigt-kettigen Isomeren, z.B.

109829/1941

- 7 -

der 3,3-Dimethyl-1-butenyl-, 2,3-Dimethyl-1-butenyl-,  
2,3-Dimethyl-2-butenyl-, 2,3-Dimethyl-3-dimethyl-3-butenyl-,  
und der 1-Methyl-1-äthyl-2-propenylrest sowie andere.

Auch geeignete Aralkylreste können den organischen Rest bilden, z.B. ein Benzyl-,  $\alpha$ -Phenyläthyl-,  $\beta$ -Phenyläthyl- oder  $\alpha$ -Phenylpropylrest.

Geeignete Aralkenylreste als organischer Rest sind beispielsweise der  $\alpha$ -Phenyläthenyl-,  $\beta$ -Phenyläthenyl-,  $\alpha$ -Phenyl-1-propenyl-,  $\beta$ -Phenyl-1-propenyl-,  $\gamma$ -Phenyl-1-propenyl-,  $\alpha$ -Phenyl-2-propenyl-,  $\beta$ -Phenyl-2-propenyl-,  $\gamma$ -Phenyl-2-propenyl- und der  $\beta$ -Phenylisopropenylrest.

Als geeignete Cycloalkylreste kommen für den organischen Rest beispielsweise der Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cyclopropylmethyl-, Cyclopropyläthyl- und Cyclopentylmethylrest infrage.

Geeignete Arylreste sind beispielsweise der Phenyl-,  $\alpha$ -Naphthyl-,  $\beta$ -Naphthyl- oder substituierte Phenylreste, wie die 2,3- oder 4-Chlorphenylisomeren, die Dichlorphenylreste und andere.

109829/1941

Als geeignete Alkarylreste sind beispielsweise der o-Tolyl-, m-Tolyl- und p-Tolylrest zu nennen.

Die Alkylreste in den Stellungen 1 und 5 können darüber hinaus miteinander verbunden sein, so daß ein 5- oder 6gliedriger cyclischer Ring entsteht, z.B. ein 1,4-Tetramethylen- oder 1,5-Pentamethylenhydantoin.

Spezielle Beispiele für die neuartigen Verbindungen gemäß Erfindung sind die folgenden:

S-1,5-Diäthyl-(hydantoïnyl)-3-methyl7-O,O-dimethylphosphor-  
thioat,

S-1,5-Diäthyl-(hydantoïnyl)-3-methyl7-O,O-diäthylphosphor-  
thioat,

S-1,5-Diäthyl-(hydantoïnyl)-3-methyl7-O-Äthyl-S-propyl-  
phosphordithioat,

S-1,5-Diäthyl-(hydantoïnyl)-3-methyl7-O-Äthyl-S-methyl-  
phosphordithioat,

S-1,5-Diäthyl-(hydantoïnyl)-3-methyl7-O-Äthyläthan-  
phosphorthioat,

S-1,5-Diäthyl-(hydantoïnyl)-3-methyl7-O-Äthyläthanphosphor-  
thioat,

S-1,5-Diäthyl-(hydantoïnyl)-3-methyl7-O,O-dimethylphosphor-  
dithioat,

109829/1941

S-I,5-Diethyl-(hydantoinyl)-3-methyl-7-O,0-diethylphosphor-  
 dithioat,  
 S-I,5-Diethyl-(hydantoinyl)-3-methyl-7-O-methyl-O-propyl-  
 phosphordithioat,  
 S-I-Dimethylamino-(hydantoinyl)-3-methyl-7-O,0-dimethyl-  
 phosphorthioat,  
 S-I,5-Diethyl-(hydantoinyl)-3-methyl-7-O,0-diethylphosphor-  
 dithioat,  
 S-I,5-Diethyl-(hydantoinyl)-3-methyl-7-O-methyl-O-propyl-  
 phosphordithioat,  
 S-I-Dimethylamino-(hydantoinyl)-3-methyl-7-O,0-dimethyl-  
 phosphorthioat,  
 S-I-Dimethylamino-(hydantoinyl)-3-methyl-7-O-methyl-S-propyl-  
 phosphordithioat,  
 S-I-Dimethylamino-(hydantoinyl)-3-methyl-7-O-butylmethan-  
 phosphordithioat,  
 S-I- $\alpha$ -Naphthylhydantoinyl-3-methyl-7-O,0-dimethylphosphor-  
 dithioat,  
 S-I- $\alpha$ -Naphthylhydantoinyl-3-methyl-3-methyl-7-O,0-diethyl-  
 phosphordithioat,  
 S-I- $\alpha$ -Naphthylhydantoinyl-3-methyl-7-O,0-dimethylphosphor-  
 thioat,  
 S-I-2-Chloroethylhydantoinyl-3-methyl-7-O,0-dimethylphosphor-  
 thioat,

109829/1941

S-[1-2-Chloroethylhydantoiny1-3-methyl-7-O,0-diethylphosphor-  
thioat,  
S-[1-2-Chloroethylhydantoiny1-3-methyl-7-O-methyl-0-propyl-  
phosphorthioat,  
S-[1-2-Chloroethylhydantoiny1-3-methyl-7-O-ethyl-S-methyl-  
phosphordithioat,  
S-[1-2-Acetoxyethylhydantoiny1-3-methyl-7-O,0-dimethylphosphor-  
dithioat,  
S-[1-2-Acetoxyethylhydantoiny1-3-methyl-7-O,0-dimethylphosphor-  
thioat,  
S-[1-2-Acetoxyethylhydantoiny1-3-methyl-7-O-butylthioat, phosphor-  
thioat,  
S-[1-Methoxyhydantoiny1-3-methyl-7-O,0-dimethylphosphorthioat,  
S-[2-Methoxyhydantoiny1-3-methyl-7-O,0-dimethylphosphordithioat,  
S-[1-Methoxyhydantoiny1-3-methyl-7-O,0-diethylphosphordithioat,  
S-[2-Methoxyhydantoiny1-3-methyl-7-O-ethyl-S-propylphosphor-  
dithioat,  
S-[1-Methoxyhydantoiny1-3-methyl-7-O-ethyl-S-methylphosphor-  
dithioat,  
S-[1-2-Methoxyethylhydantoiny1-3-methyl-7-O,0-dimethyl-  
phosphordithioat,  
S-[1-Cyclopropylmethylhydantoiny1-3-methyl-7-O,0-dimethyl-  
phosphorthioat,  
S-[1-Cyclopropylmethylhydantoiny1-3-methyl-7-O-ethyl-S-propyl-  
phosphordithioat,

S-I-Tetrahydrofurfurylhydantoinyl-3-methyl-7-O,0-dimethyl-  
 phosphorthioat,  
 S-I-(Methylhydantoinyl)-3-S-ethyl-7-O,0-dimethylphosphorthioat,  
 S-I-(Methylhydantoinyl)-3-S-ethyl-7-O,0-diethylphosphorthioat,  
 S-I-(Propylhydantoinyl)-3-S-ethyl-7-O,0-dimethylphosphorthioat,  
 S-I-2-Methylcarbamoyloxyhydantoinyl-3-methyl-7-O,0-dimethyl-  
 phosphorthioat,  
 S-I-Propylhydantoinyl-3-methyl-7-O,0-dimethylphosphorthioat,  
 S-I-Propylhydantoinyl-3-methyl-7-O,0-dimethylphosphorthioat,  
 S-I-Propylhydantoinyl-3-methyl-7-O,0-diethylphosphorthioat,  
 S-I-Isopropylhydantoinyl-3-methyl-7-O,0-dimethylphosphorthioat,  
 S-I-Isopropylhydantoinyl-3-methyl-7-O,0-diethylphosphordithioat,  
 S-I-Propylhydantoinyl-3-methyl-7-O-ethyl-S-methylphosphordithioat,  
 S-I-Propylhydantoinyl-3-methyl-7-O-ethyl-S-propylphosphor-  
 dithioat,  
 S-I-Propylhydantoinyl-3-methyl-7-O-butylethylphosphorthioat,  
 S-I-Allylhydantoinyl-3-methyl-7-O,0-dimethylphosphorthioat,  
 S-I-Allylhydantoinyl-3-methyl-7-O,0-dimethylphosphordithioat,  
 S-I-Allylhydantoinyl-3-methyl-7-O-methyl-O-propylphosphor-  
 thioat.  
 S-I-Allylhydantoinyl-3-methyl-7-O,0-diethylphosphordithioat,  
 S-I-2-methoxyethylhydantoinyl-3-methyl-7-O,0-dimethylphosphor-  
 thioat,  
 S-I-2-methoxyethylhydantoinyl-3-methyl-7-O,0-dimethylphosphor-  
 dithioat,

109829/1941

S-1-2-Methoxyäthylhydantoinyl-3-methyl-7-O,0-diäthyl-  
phosphordithioat,  
S-1-2-Methylthioäthylhydantoinyl-3-methyl-7-O,0-dimethyl-  
phosphordithioat,  
S-1-2-Methylthioäthylhydantoinyl-3-methyl-7-O,0-dimethyl-  
phosphordithioat,  
S-1-2-Methylthioäthylhydantoinyl-3-methyl-7-O,0-diäthyl-  
phosphordithioat und  
S-1-2-Methylthioäthylhydantoinyl-3-methyl-7-O-methyl-O-propyl-  
phosphorthioat.

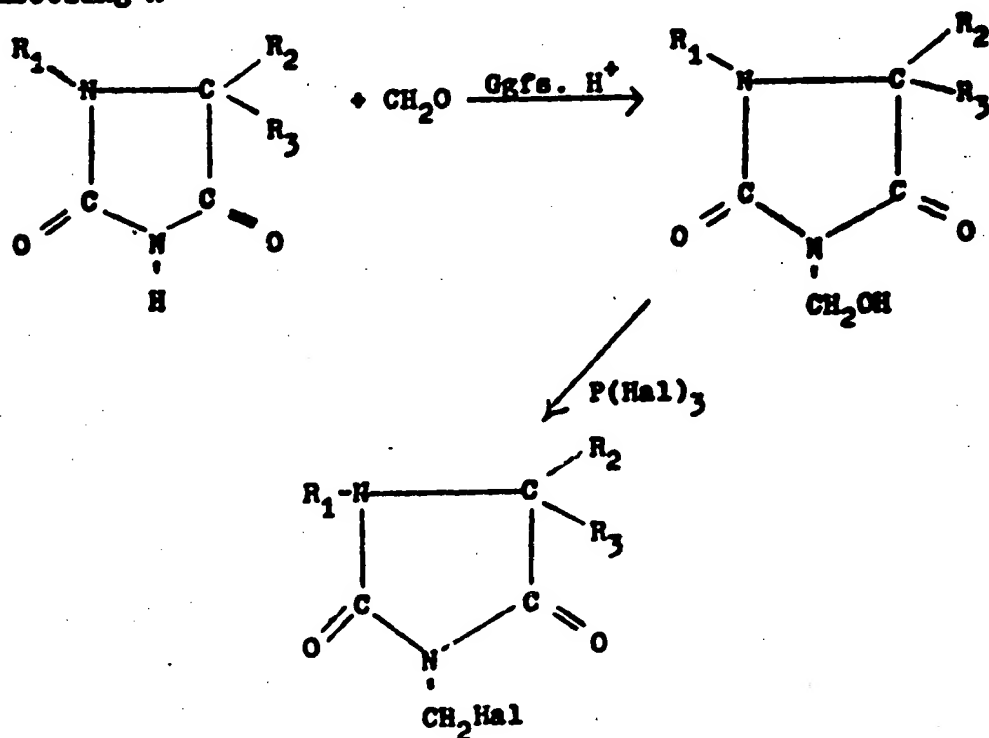
Die unter die vorliegende Erfindung fallenden Verbindungen lassen sich durch Umsetzung eines in 1-Stellung substituierten Hydantoins oder eines in 1- und 5-Stellung disubstituierten Hydantoins mit Formaldehyd in Gegenwart oder Abwesenheit eines Katalysators, wie Salzsäure, herstellen. Diese Hydroxymethyl-derivate des Hydantoins werden anschließend mit einem Halogenierungsmittel, wie Thionylchlorid, Phosphortrichlorid oder Phosphortribromid, umgesetzt, wobei die 3-Halogenmethyl-derivate des Hydantoins erhalten werden.

Anschließend wird das Halogenderivat des substituierten Hydantoins mit einer Verbindung umgesetzt, welche das Halogenatom in der nachstehend schematisch dargestellten Weise zu ersetzen vermag.

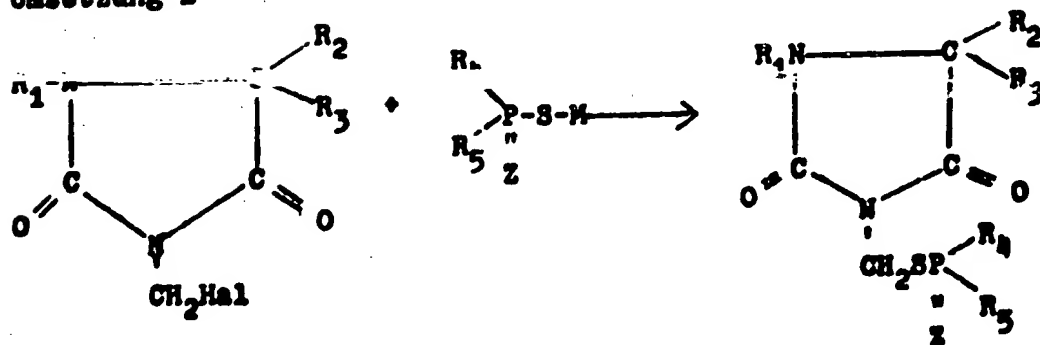
109829/1941

Diese Schrittfolge für die Herstellung der neuartigen Verbindungen gemäß Erfindung läßt sich wie folgt wiedergeben:

Umsetzung A



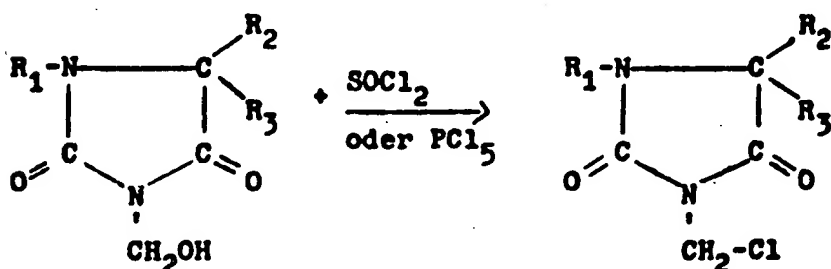
Umsetzung B



109829/1941

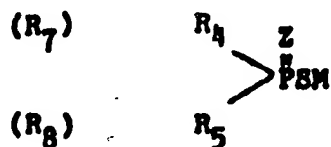
Die substituierten Hydantoine lassen sich nach den Verfahren herstellen, die in Chemical Review 45, 403 bis 407 (1950) beschrieben sind.

Die vorstehend wiedergegebenen Reaktionsschritte sind verallgemeinert und es lassen sich auch andere Ausgangsverbindungen und Umsetzungen anwenden, um die gleichen Endprodukte herzustellen. So kann beispielsweise die Hydroxyverbindung wie folgt halogeniert werden:



Die Halogenierung läßt sich leicht durch Verwendung von Mitteln, wie 48%iger Bromwasserstoffsäure, von Thionylchlorid, Phosphortrichlorid oder Phosphortribromid und Ähnlichen erreichen.

Die Phosphor- und Thiophosphorsäureausgangsverbindungen sowie deren Derivate entsprechen der folgenden allgemeinen Formel:



109829/1941

in der  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  und  $Z$  die oben angegebene Bedeutung haben. Die Verbindungen sind entweder kommerziell zugänglich oder lassen sich auf bekannte Weise leicht synthetisieren.

M ist ein Metall oder Ammonium. Beispiele für derartige Verbindungen sind die folgenden:

Kalium	O,O-Dimethylphosphorthioat
Ammonium	O,O-Dimethylphosphorthioat
Ammonium	O,O-Dimethylphosphordithioat
Kalium	O,O-Diäthylphosphordithioat
Kalium	O-Äthyl-S-methylphosphordithioat
Kalium	O-Äthyl-S-propylphosphordithioat
Ammonium	O-Methyl-O-propylphosphorthioat
Ammonium	O-Äthyläthanphosphonthioat
Kalium	O-butyläthanphosphonthioat
Kalium	O-Butyläthanphosphondithioat
Natrium	O,O-Diäthylphosphordithioat.

Zur näheren Erläuterung der Erfindung sollen die nachfolgenden Beispiele dienen.

#### Beispiel 1

##### Herstellung von 1-(p-Chlorphenyl)-3-hydroxymethylhydantoin

In einen mit Rückflußkühler versehenen Reaktionskolben wurden 42,1 g 1-(p-Chlorphenyl)-hydantion, 60 ml 36%iger Formaldehyd

109829/1941

und 250 ml Wasser gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden lang auf Rückflußtemperatur erhitzt, auf 20°C abgekühlt und mit 500 ml Wasser verdünnt, worauf sich das Produkt als Feststoff absetzte. Das Produkt wurde durch Filtration abgetrennt und getrocknet, wobei 31,7 g 1-(p-Chlorphenyl)-3-hydroxymethylhydantoin, Fp. 160 bis 165°C, erhalten wurden.

#### Elementaranalyse

berechnet: C=49,90; H=3,74; N=11,64

gefunden : C=49,74; H=3,91; N=11,59.

#### Beispiel 2

##### Herstellung von 3-Hydroxymethyl-1-phenylhydantoin

In einen mit Rückflußkühler versehenen Reaktionskolben wurden 100,6 g 1-Phenylhydantoin, 80 ml 36%iger wäßriger Formaldehyd, 300 ml Wasser und 600 ml Methanol gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1,5 Stunden lang auf Rückflußtemperatur erhitzt, auf 20°C abgekühlt und mit 700 ml Wasser verdünnt, wodurch 110 g 3-Hydroxymethyl-1-phenylhydantoin, Fp. 203 bis 205°C, erhalten wurden.

#### Elementaranalyse

berechnet: C=58,40; H=4,93; N=13,71

gefunden : C=58,40; H=4,93; N=13,71.

109829/1941

Beispiel 3Herstellung von 3-Hydroxymethyl-1-methylhydantoin

In einen mit Rückflußkühler versehenen Reaktionskolben wurden 50,0 g 1-Methylhydantoin, 50 ml 36%iger wässriger Formaldehyd und 450 ml Wasser gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden lang auf Rückflußtemperatur erhitzt, auf Zimmertemperatur abgekühlt und zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wurde dreimal mit 250 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformextrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und nach Abziehen des Chloroforms wurden 35 g 3-Hydroxymethyl-1-methylhydantoin, Fp. 83 bis 85°C, erhalten.

Elementaranalyse

berechnet: C=41,80; H=5,58; N=20,00  
gefunden : C=41,90; H=5,61; N=19,23.

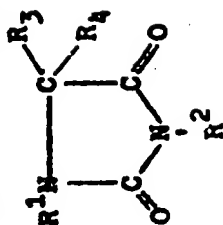
Beispiel 4

Eine Anzahl weiterer 1-substituierter 3-Hydroxymethylhydantoine wurde nach den Verfahren der Beispiele 1 bis 3 hergestellt. Die erhaltenen Verbindungen sowie die Analysewerte für dieselben sind in der nachfolgenden Tabelle I zusammengefaßt. Die Identität der Verbindungen wurde durch NMR- und IR-Spektren bestätigt.

109829/1941

Tabelle I

Hydroxymethylhydantoins der Formel

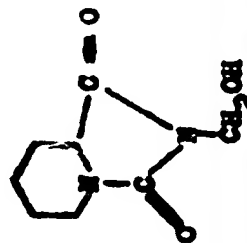


Verbindun	Fp (°C)	Analyse			
		Gefunden		berechnet	
		C	H	C	H
(1) R <sup>1</sup> = p-Chlor benzyl R <sup>3</sup> , R <sup>4</sup> = H, R <sup>2</sup> = CH <sub>2</sub> OH	162-165	49,74	3,91	49,90	3,74
(2) R <sup>1</sup> = 3,4-Dichlorphenyl R <sup>3</sup> , R <sup>4</sup> = H, R <sup>2</sup> = CH <sub>2</sub> OH	154-156	42,99	3,23	43,80	2,91
(3) R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub> , R <sup>3</sup> , R <sup>4</sup> = H R <sup>2</sup> = CH <sub>2</sub> OH	83-85	41,90	5,61	41,80	5,58
(4) R <sup>1</sup> = Ph, R <sup>3</sup> , R <sup>4</sup> = H R <sup>2</sup> = CH <sub>2</sub> OH	203-205	58,40	4,93	58,26	4,86
(5) R <sup>1</sup> = CH <sub>2</sub> OH, R <sup>3</sup> , R <sup>4</sup> = H R <sup>2</sup> = p-Chlorphenyl	122-124	50,23	3,74	49,90	3,74

109829/1941

Tabelle I (Fortsetzung)

	Verbindu g	Fp (°C)	Analyse			
			Gefunden		berechnet	
			C	H	C	H
(6)	$R^1 = CH_2OH; R^3, R^4 = H$ $R^2 = Ph$	168-169	58,51	5,22	58,25	4,85
(7)	$R^1 = CH_2OH; R^3, R^4 = H$ $R^2 = 1-Pr$	61	49,44	7,56	48,84	6,98
(8)	$R^1 = 1-Pr; R^3, R^4 = H$ $R^2 = CH_2OH$	114-115	49,36	7,23	48,84	6,98
(9)	$R^1 = Cyclohexyl;$ $R^3, R^4 = H; R^2 = CH_2OH$	122-123	56,62	7,82	56,61	7,55
(10)	$R^1 = C_6H_5CH_2; R^3, R^4 = H$ $R^2 = CH_2OH$	96-98	59,75	5,69	60,00	5,45
(11)	$R^1 = Pr; R^3, R^4 = H$ $R^2 = CH_2OH$			15,34		16,28
(12)	$R^1 = CH_3; R^3 = H$ $R^4 = Pr; R^2 = CH_2OH$	61	50,88	7,71	61,62	7,53
(13)		61	52,53	6,69	52,18	6,52



109829/1941

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung	Fp (°C)	Analyse					
		Gefunden			berechnet		
		C	H	N	C	H	N
(14) $R^1 = CH_3; R^2 = H$ $R^3 = C_2H_5; R^4 = CH_2OH$	01	bestätigt durch NMR- und IR-Spektren					
(15) $R^1 = CH_3; R^2 = H$ $R^3 = Ph; R^4 = CH_2OH$	01	bestätigt durch NMR- und IR-Spektren					
(16) $R^1 = t-Bu; R^2 = CH_3R$ $R^3 = CH_2OH$	99-101	47,50	5,99	13,88	48,01	6,00	14,00
(17) $R^1 = H; R^2 = Ph$ $R^3 = CH_2OH$	188-190	68,24	5,16	9,98	68,10	4,96	9,93
(18) $R^1 = EtOOCCH_2; R^2 = H$ $R^3 = CH_2OH$	01	43,62	5,95	12,42	44,44	5,56	12,92
(19) $R^1 = Bu; R^2 = H$ $R^3 = CH_2OH$	01	bestätigt durch NMR- und IR-Spektren					
(20) $R^1 = CH_3OCH_2CH_2; R^2 = H$ $R^3 = CH_2OH$	01	43,67	6,19	14,67	44,68	6,38	14,89
(21) $R^1 = ClCH_2CH_2; R^2 = H$ $R^3 = CH_2OH$	01	bestätigt durch NMR- und IR-Spektren					

109829/1941

Beispiel 5Herstellung von 1-(p-Chlorphenyl)-3-bromomethylhydantoin

In einen mit Rückflusskühler ausgestatteten und bereits 40 g 1-(p-Chlorphenyl)-3-hydroxymethylhydantoin enthaltenden Reaktionskolben wurde ein auf 5°C gekühltes Gemisch von 75 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure und 23 ml konzentrierter Schwefelsäure gegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 2 Stunden lang auf 50 bis 60°C erhitzt und dann auf 20°C gekühlt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Tetrahydrofuran/Petrol-Äther umkristallisiert. Es wurden 35,5 g 1-(p-Chlorphenyl)-3-bromomethylhydantoin,  $\text{Fp. } 143 \text{ bis } 145^{\circ}\text{C}$ , erhalten.

Elementaranalyse

berechnet: C=39,55; H=2,64; N=9,23  
gefunden : C=40,28; H=2,80; N=9,33.

Beispiel 6Herstellung von 1-Methyl-3-chlormethylhydantoin

In einen mit Rückflusskühler ausgestatteten Reaktionskolben wurden 40 g 1-Methyl-3-hydroxymethylhydantoin und 95 ml Thionylchlorid gegeben. Anschließend wurde das Gemisch 2 Stunden lang auf Rückflusstemperatur erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde durch Destillation bei vermindertem Druck abgetrennt. Der Rückstand wurde destilliert ( $\text{Kp. } 0,05 \text{ bis } 45^{\circ}\text{C}$ )

109829/1941

wobei 1-Methyl-3-chlormethylhydantoin, Fp. 46 bis 48°C,  
erhalten wurde.

Elementaranalyse

berechnet: C=36,93; H=4,31; N=17,23

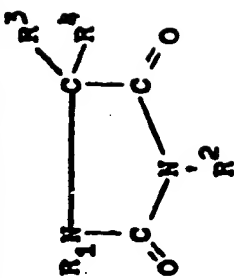
gefunden : C=36,49; H=4,08; N=17,13.

Eine Anzahl der in den Beispielen 1 bis 4 hergestellten  
1-substituierten 3-Hydroxymethylhydantoine wurde nach dem  
Verfahren der Beispiele 5 und 6 halogeniert. Die in dieser  
Weise erhaltenen Verbindungen sind in der nachfolgenden Tabelle  
II aufgeführt.

109829/1941

Tabelle II

Hal-germethyldantoin der Formel



Verbindung	Fp (°C)	Analyse			
		Gefunden		berechnet	
		C	H	N	
(1) $R^1 = p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ , $R^3, R^4 = \text{H}$ $R^2 = \text{CH}_2\text{Br}$	143-145	40,28	2,80	9,33	39,55 2,64 9,23
(2) $R^1 = 3,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , $R^3, R^4 = \text{H}$	134-136	36,88	2,84	8,29	35,51 2,07 8,69
(3) $R^1 = \text{CH}_3$ , $R^3, R^4 = \text{H}$ $R^2 = \text{CH}_2\text{Br}$	46-48	36,49	4,06	17,12	36,93 4,31 17,23
(4) $R^1 = \text{Ph}$ , $R^3, R^4 = \text{H}$ $R^2 = \text{CH}_2\text{Br}$	271-273	45,33	3,66	10,28	44,63 3,53 10,41

109829/1941

Tabelle II (Fortsetzung)

Verbindung	Fp (°C)	Analyse					
		gefunden			berechnet		
		C	H	N	C	H	N
(5) $R^1 = CH_2Cl$ , $R^3 R^4 = H$ $R^2 = p-Cl-C_6H_4$	163-165	47,12	3,68	10,72	46,33	3,09	10,81
(6) $R^1 = CH_2Cl$ , $R^3 R^4 = H$ $R^2 = Ph$	142-144	53,87	4,21	12,43	53,45	4,01	12,48
(7) $R^1 = CH_2Cl$ , $R^3 R^4 = H$ $R^2 = i-Pr$	bl	48,31	6,27	15,80	48,10	5,77	14,70
(8) $R^1 = i-Pr$ , $R^3 R^4 = H$ $R^2 = CH_2Cl$	bl	45,36	6,10	15,22	44,10	5,77	14,70
(9) $R^1 = Cyclohexyl$ $R^3, R^4 = H$ , $R^2 = CH_2Cl$	95-97	51,96	6,93	12,08	52,09	6,51	12,15
(10) $R^1 = C_6H_5CH_2$ , $R^3, R^4 = H$ $R^2 = CH_2Cl$	bl	bestätigt durch NMR- und IR-Spektren					

109829/1941

Tabelle II (Fortsetzung)

Verbindung	Pp (°C)	Gefunden			Analyse berechnet		
		C	H	N	C	H	N
(11) $R^1 = Pr, R^3, R^4 = H$ $R^2 = CH_2Cl$	01	40,46	5,45	13,36	44,10	5,77	14,70
(12) $R^1 = CH_3, R^3 = H$ $R^4 = Pr, R^2 = CH_2Cl$	01	46,29	6,01	14,02	46,83	6,34	13,66
(13)	01	39,26	4,65	11,03	38,87	4,45	11,34
(14) $R^1 = CH_3, R^3 = H$ $R^4 = C_2H_5, R^2 = CH_2Cl$	01	bestätigt durch NMR- und IR-Spektren					
(15) $R^1 = CH_3, R^3 = H$ $R^4 = Ph, R^2 = CH_2Br$	113-115	bestätigt durch NMR- und IR-Spektren					

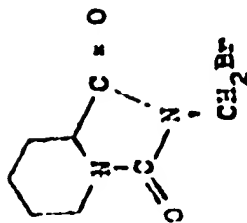


Tabelle II (Fortsetzung)

Verbindung	Mp (°C)	Analyse			
		gefunden		berechnet	
		C	H	C	H
(16) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{CH}_3 \\ \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	115-116			36,50	4,18
(17) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{Ph} \\ \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	155-157				
(18) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}^1 = \text{EtOOCCH}_2, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H} \\ \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	56-60	54,08	4,16	54,41	3,94
(19) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}^1 = \text{Bu}, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H} \\ \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	Kp. 0,1 137-139	38,90	5,59	38,55	5,22
(20) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}^1 = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H} \\ \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	01	33,78	4,81	33,47	4,38
(21) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}^1 = \text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H} \\ \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$					

bestätigt durch IR- und IR-Spektren

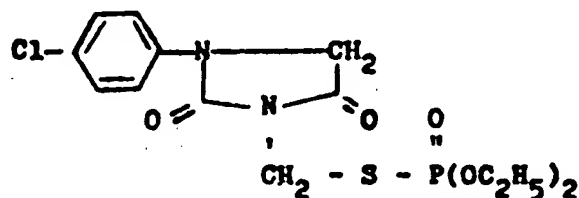
bestätigt durch NMR- und IR-Spektren

10982771941

Beispiel 7

Herstellung von S-(1-p-Chlorphenyl-3-hydantoinylmethyl)-  
O,O-diäthylphosphorthioat

---



Ein Gemisch von 9,5 g S-Ammonium-O,O-diäthylphosphorthioat, 15,2 g 3-Brommethyl-1-p-chlorphenylhydantoin und 350 ml Acetonitril wurde in einem mit Rückflußkühler ausgestatteten Reaktionskolben 1 Stunde lang im Rückfluß erhitzt. Das ausfallende Ammoniumchlorid wurde abfiltriert und das Filtrat wurde auf Eis gegossen, worauf das erhaltene Gemisch mit 500 ml Benzol extrahiert wurde. Der Benzolextrakt wurde anschließend mit 100 ml Wasser sowie 100 ml einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Der Benzolextrakt wurde schließlich filtriert und nach Abtrennen des Benzols wurden 17 g des Produktes in Form einer weißen Festsubstanz vom Fp. 86 bis 88°C erhalten.

Elementaranalyse

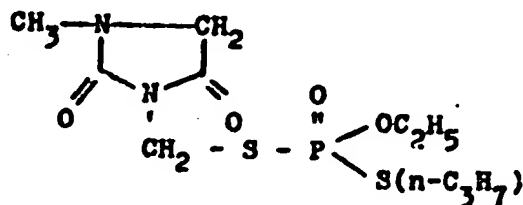
berechnet: C = 43,24; H = 4,48; N = 7,22

gefunden : C = 42,81; H = 3,64; N = 7,13.

109829/1941

Beispiel 8

Herstellung von S-(1-Methyl-3-hydantoinylmethyl)-O-Ethyl-S-n-propylphosphordithioat



Ein Gemisch von 5 g 3-Chlormethyl-1-methylhydantoin, 8,8 g Trimethylammonium-O-Ethyl-S-n-propylphosphordithioat und 250 ml Aceton wurde miteinander umgesetzt und wie im vorhergehenden Beispiel beschrieben aufgearbeitet, wobei das Produkt in Form eines Öles in einer Menge von 7,5 g erhalten wurde. Die Struktur des Produktes wurde durch die IR- und NMR-Spektren sowie die Elementaranalyse bestätigt.

Elementaranalyse

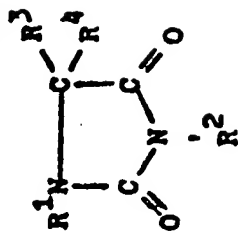
berechnet: C = 36,82; H = 5,83; N = 8,59  
 gefunden : C = 37,68; H = 6,06; N = 7,53.

Beispiel 9

Eine Anzahl von Phosphor- und Thiophosphorsäureestern von 1-substituierten Hydantoinen wurde nach dem Verfahren der Beispiele 7 und 8 hergestellt. Die erhaltenen Verbindungen sind in Tabelle III aufgeführt.

109829/1941

Tabelle III

Hydantoinylphosphorester  
der Formel

Verbindung	Fp (°C)	gefunden		Analyse		berechnet		
		C	H	N		C	H	N
(1) $R^1 = p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ , $R^3, R^4 = \text{H}$ 86-88 $R^2 = \text{CH}_2\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{S}}}\text{P}^{\text{O}}(\text{OEt})_2$		42,81	3,64	7,13		43,24	4,48	7,22
(2) $R^1 = p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ , $R^3, R^4 = \text{H}$ 96-98 $R^2 = \text{CH}_2\overset{\text{S}}{\overset{\parallel}{\text{S}}}\text{P}^{\text{O}}(\text{OEt})_2$		38,72	3,18	6,57		41,13	4,41	6,85
(3) $R^1 = p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ , $R^3, R^4 = \text{H}$ 79-85 $R^2 = \text{CH}_2\overset{\text{S}}{\overset{\parallel}{\text{S}}}\text{P}^{\text{S}}(\text{OEt})_2$		43,30	4,64	7,02		42,81	4,59	7,13

Tabelle III (Fortsetzung)

Verbindung	Mp (°C)	Gefunden	Analyse		
			C	H	N
(4) $R^1 = 3,4\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-O}$ $R^3, R^4 = \text{H}, R^2 = \text{CH}_2\text{SP(Oct)}_2$	76-78	39,74	4,30	6,92	39,38 3,98 6,41
(5) $R^1 = \text{Ph}, R^3, R^4 = \text{H}$ $R^2 = \text{CH}_2\text{SP(Oct)}_2$	75-76	47,27	5,57	7,62	46,92 5,31 7,82
(6) $R^1 = \text{Ph}, R^3, R^4 = \text{H}$ $R^2 = \text{CH}_2\text{OP(Oct)}_2$	81	47,77	5,20	8,40	46,92 5,31 7,82
(7) $R^1 = (\text{EtO})_2\text{P(Oct)}_2$ $R^2 = \text{p-Cl-C}_6\text{H}_4, R^3, R^4 = \text{H}$	81	44,78	4,37	7,23	42,81 4,56 7,14
(8) $R^1 = (\text{EtO})_2\text{P(Oct)}_2$ $R^2 = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4, R^3, R^4 = \text{H}$	81	42,14	4,53	6,80	41,13 4,41 6,85

109829/1941

Tabelle III (Fortsetzung)

Verbindung:	Fp (°C)	Analyse		
		gefunden	berechnet	
		C	H	N
(9) $R^1 = (EtO)_2PS(1_2, R^3, R^4 = H)$ $R^2 = Ph$	63-64	44,86	5,22	7,45
		44,92	5,08	7,49
(10) $R^1 = (EtO)_2PS(1_2, R^3, R^4 = H)$ $R^2 = Ph$	61	46,58	5,53	7,56
		46,92	5,31	7,82
(11) $R^1 = (EtO)_2PS(1_2, R^3, R^4 = H)$ $R^2 = 1-Pr$	61	40,99	6,80	8,19
		40,75	6,48	8,64
(12) $R^1 = (EtO)_2PS(1_2, R^3, R^4 = H)$ $R^2 = 1-Pr$	61	39,29	6,56	7,87
		38,83	6,18	8,24
(13) $R^1 = CH_3, R^3, R^4 = H$ $R^2 = CH_2SP \begin{matrix} O \\ \diagup \\ Et \\ \diagdown \\ SP(n) \end{matrix}$	61	37,68	6,06	7,53
		37,82	5,83	8,59

109829/1941

Tabelle III (Fortsetzung)

Verbindung	Mp (°C)	Analyse			
		Gefunden		berechnet	
		C	H	N	C H N
(14) $R^1 = 1\text{-Pr}$ , $R^3, R^4 = H$ $R^2 = \text{CH}_2\text{SP}(\text{OEt})_2$ O	01	39,82	6,46	8,40	40,75 6,48 8,64
(15) $R^1 = 1\text{-Pr}$ , $R^3, R^4 = H$ $R^2 = \text{CH}_2\text{SP}(\text{OEt})_2$ S	01	38,02	6,26	7,86	38,83 6,17 8,23
(16) $R^1 = 1\text{-Pr}$ , $R^3, R^4 = H$ $R^2 = \text{CH}_2\text{SP}(\text{OCH}_3)_2$ S	01	34,69	5,44	8,91	34,61 5,44 8,97
(17) $R^1 = \text{Cyclohexyl}$ , $R^3, R^4 = H$ $R^2 = \text{CH}_2\text{SP}(\text{OEt})_2$ O	01	43,85	6,38	7,35	46,15 6,87 7,69
(18) $R^1 = \text{Cyclohexyl}$ , $R^3, R^4 = H$ $R^2 = \text{CH}_2\text{SP}(\text{OCH}_3)_2$ S	01	38,67	5,53	7,31	40,92 5,97 7,99

109829/1941

Tabelle III (Fortsetzung)

Verbindung	Fp (°C)	Analyse		
		gefunden		berechnet
		C	H	N
(19) $R^1 = 1\text{-Pr}$ , $R^3, R^4 = H$ $R^2 = \text{CH}_2\text{SP}(\text{O} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{C} \end{smallmatrix} \text{I}_3)_2$ 0	61	36,25	5,97	9,25
		36,48	5,74	9,46
(20) $R^1 = \text{Cyclohexyl}$ , $R^3, R^4 = H$ $R^2 = \text{CH}_2\text{SP}(\text{OC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{C} \end{smallmatrix} \text{I}_3)_2$ 0	70-72	42,90	6,41	8,09
		42,87	6,25	8,33
(21) $R^1 = \text{Benzyl}$ , $R^3, R^4 = H$ $R^2 = \text{CH}_2\text{SP}(\text{OC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{C} \end{smallmatrix} \text{I}_3)_2$ 0	61	46,93	5,25	7,28
		46,29	5,90	7,51
(22) $R^1 = \text{Benzyl}$ , $R^3, R^4 = H$ $R^2 = \text{CH}_2\text{SP}(\text{OC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{C} \end{smallmatrix} \text{I}_3)_2$ 0	61	42,92	4,95	7,41
		45,34	4,94	8,14
(23) $R^1, R^3, R^4 = \text{CE}_3$ $R^2 = \text{CH}_2\text{SP}(\text{OC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{C} \end{smallmatrix} \text{I}_3)_2$ 0	61	34,84	5,97	8,89
		35,20	5,55	9,15

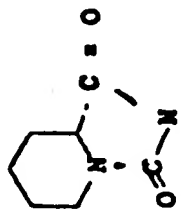
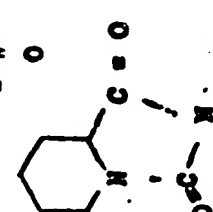
109829/1841

Tabelle III (Fortsetzung)

Verbindung	Pp (°C)	Analyse			
		gefunden		berechnet	
		C	H	C	H
(24) $R^1, R^3, R^4 = CH_3$ $R^2 = CH_2SP(OEt)_2$	01	40,98	6,74	40,75	6,47
(25) $R^1 = Pr, R^3, R^4 = H$ $R^2 = CH_2SP(OCH_3)_2$	01	32,95	5,48	34,61	5,45
(26) $R^1 = Pr, R^3, R^4 = H$ $R^2 = CH_2SP(OEt)_2$	01	39,20	6,40	40,75	6,48
(27) $R^1 = Pr, R^3, R^4 = H$ $R^2 = CH_2SP(OCH_3)_2$	01	35,54	5,75	36,48	5,74
(28) $R^1 = CH_3, R^3 = i, R^4 = Pr$ $R^2 = CH_2SP(OCH_3)_2$	01	35,58	5,70	36,82	5,83

109829/1941

Tabelle III (Fortsetzung)

Verbindung	Fp (°C)	gefunden			Analyse berechnet		
		C	H	N	C	H	N
(29) $R^1 = CH_3, R^2 = H, R^3 = Pr$ $R^2 = CH_2SP(OCH_3)_2$	81	37,63	6,02	8,09	38,71	6,13	9,03
(30) $R^1 = CH_3, R^2 = H, R^3 = Et$ $R^2 = CH_2SP(OCH_3)_2$	81	32,88	5,18	7,45	34,61	5,45	8,97
(31) $R^1 = CH_3, R^2 = H, R^3 = Et$ $R^2 = CH_2SP(OCH_3)_2$	81	34,02	5,68	7,51	36,49	5,74	9,49
(32) 	81	37,32	3,74	7,69	38,96	5,52	9,09
(33) 	81	43,02	6,75	8,33	42,87	6,25	8,33

109829/1941

Tabelle III (Fortsetzung)

Verbindung	Fp (°C)	Analyse			
		gefunden		berechnet	
		C	H	C	H
(34) $R^1 = CH_3, R^3, R^4 = H$ $R^2 = CH_2SP(=O)(CH_3)(C_2H_5)$	81	32,22	5,03	31,22	4,68
(35) $R^1 = CH_3, R^3, R^4 = H$ $R^2 = CH_2SP(=O)(CH_3)(C_2H_5)$	81	36,72	4,85	33,13	4,60
(36) $R^1 = CH_3, R^3 = H, R^4 = Ph$ $R^2 = CH_2SP(=O)(C_2H_5)_2$	81	45,62	4,96	43,33	4,72
(37) $R^1 = CH_3OCH_2CH_2, R^3, R^4 = H$ $R^2 = CH_2SP(=O)(C_2H_5)_2$	81	P 9,64		P 9,93	
(38) $R^1 = Me, R^3, R^4 = H$ $R^2 = CH_2SP(=O)(C_2H_5)_2$	81	38,88	6,30	38,71	6,13

109829/1941

Tabelle III (Fortsetzung)

Verbindung	Fp (°C)	Analyse			
		gefunden		berechnet	
		C	H	C	H
(39) $R^1 = EtOCCl_2, R^2, R^3 = H$ $R^2 = CH_2SP(OCH_3)_2$	61	32,77	4,85	7,33	33,71 4,77 7,87
(40) $R^1 = CH_2 = CH-C(=O)_2, R^2, R^3 = H$ $R^2 = CH_2SP(OCH_3)_2$	61	Struktur bestätigt durch NMR- und IR-Spektren			
(41) $R^1 = CH_2 = CH-C(=O)_2, R^2, R^3 = H$ $R^2 = CH_2SP(OCH_3)_2$	61	Struktur bestätigt durch NMR- und IR-Spektren			
(42) $R^1 = CH_2 = CH-C(=O)_2, R^2, R^3 = H$ $R^2 = CH_2SP(OCH_3)_2$	61	Struktur bestätigt durch NMR- und IR-Spektren			
(43) $R^1 = CH_2 = CH-C(=O)_2, R^2, R^3 = H$ $R^2 = CH_2SP(OCH_3)_2$	61	Struktur bestätigt durch NMR- und IR-Spektren			

109829/1041

Wie bereits oben ausgeführt, sind die Hydantointhiophosphorsäureester der Erfindung wertvolle Pestizide, insbesondere Insektizide. Bei Verwendung als Insektizide werden die biologisch aktiven Hydantointhiophosphorsäureester vorzugsweise mit geeigneten inerten Zusätzen als Trägermittel vermisch, wie sie dem Fachmann geläufig sind.

**Allgemeine Verfahrensweise für die biologische Untersuchung der Verbindungen.**

---

In den nachfolgenden Beispielen wurden die neuen Hydantointhiophosphatester im Gewächshaus sowie im Laboratorium untersucht, um ihre biologische Aktivität zu bestimmen.

Die Testverbindungen wurden in Form wässriger Emulsionen eingesetzt. Diese Emulsionen wurden durch Auflösen der Verbindungen in Aceton und Dispergieren in destilliertem Wasser zusammen mit Triton X-100, einem Alkylarylpolyätheralkohol, hergestellt durch Umsetzung von Isocetylphenol mit Äthylenoxyd, erhalten, so daß sprühfähige Emulsionen gebildet wurden, die die gewünschte Konzentration an Testverbindung enthalten. Diese Emulsionen wurden anschließend den nachfolgend beschriebenen Standard-Laboratoriumstests unterworfen.

109828/1941

**Mexikanischer Bohnenkäfer:** Bohnenblätter wurden in die Emulsion der zu untersuchenden Verbindung eingetaucht und anschließend trocknen gelassen. Die einzelnen so behandelten Blätter wurden in Petrischalen gelegt und Larven von fünf mexikanischen Bohnenkäfern wurden in jede der beiden jeweils identischen Schalen eingesetzt.

**Milben (Kontakt):** In Töpfe eingesetzte Bohnenpflanzen, die von der zweifach gepunkteten Spinnmilbe befallen waren, wurden auf einen Drehtisch gestellt und mit einer Zusammensetzung der zu untersuchenden Verbindung besprüht. Die Pflanzen wurden 7 Tage lang stehen gelassen und die Wirksamkeit gegenüber den Spinnmilben wurde anschließend bestimmt.

**Milben (systemisch):** Bohnenpflanzen wurden behandelt, indem 20 ml der Testmischung auf den Boden aufgebracht wurden. Die Milben wurden nach 24 Stunden auf die Pflanzen überführt. Die Pflanzen wurden 7 weitere Tage lang stehen gelassen und das Ausmaß der Milbenvernichtung wurde bewertet.

**Blattläuse (Kontakt):** In Töpfe eingesetzte Masturtiumpflanzen, die von Bohnenblattläusen befallen waren, wurden auf einen Drehtisch gestellt und mit einer Zusammensetzung der zu untersuchenden Verbindung besprüht. Die Pflanzen wurden 2 Tage

109829/1941

lang stehen gelassen, worauf die Wirksamkeit gegenüber Blattläusen bestimmt wurde.

**Blattläuse (systemisch):** Nasturtiumpflanzen wurden behandelt, indem 20 ml der zu untersuchenden Mischung auf den Boden aufgebracht wurden. Die Insekten wurden nach 24 Stunden auf die Pflanzen überführt. Anschließend wurden die Pflanzen 48 weitere Stunden lang stehengelassen, worauf die Wirkung bestimmt wurde.

**Hausfliege:** Eingesperrte Hausfliegen wurden mit der Zusammensetzung besprüht, nach 2 Tagen wurde die Wirksamkeit ermittelt.

**Baumwollkapselkäfer:** 5 erwachsene Baumwollkapselkäfer in einem Drahtnetzkäfig wurden mit der geeigneten Konzentration der Testzusammensetzung besprüht. Die Baumwollkapselkäfer wurden mit einer Sueroselösung auf Filterpapier versehen. Die Käfige wurden 24 Stunden lang bei einer Temperatur von ungefähr 21°C gehalten, worauf die Sterblichkeit nach 24 Stunden bestimmt wurde.

**Erbsenblattläuse (Kontakt):** Erbsenpflanzen wurden mit der geeigneten Konzentration an der Testzusammensetzung besprüht, worauf die Pflanzen mit 20 bis 30 erwachsenen Erbsenblattläusen besetzt wurden. Die Pflanzen wurden 24 Stunden lang bei 21°C

109829/1041

stehen gelassen, worauf die Wirksamkeit bestimmt wurde.

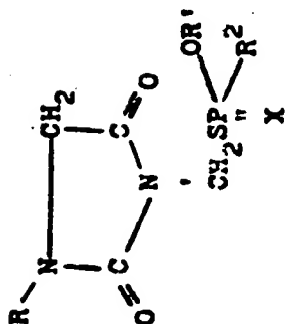
**Erbsenblattläuse (systemisch):** Erbsenpflanzen wurden behandelt, indem 20 ml der zu untersuchenden Zusammensetzung auf den Boden aufgebracht wurden. Die Erbsenblattläuse wurden anschließend auf die Pflanzen überführt. Die Wirksamkeit gegenüber den Erbsenblattläusen wurde nach 48 Stunden bestimmt.

Die Ergebnisse der vorstehenden Bestimmung sind in der nachfolgenden Tabelle IV zusammengefaßt. Einige der Verbindungen wurden ferner gegenüber bestimmten anderen Coleopteren untersucht, z.B. gegenüber Mehlkäfern, Spinnenkäfern sowie erwachsenen mexikanischen Bohnenkäfern. Weiterhin wurde die Wirksamkeit gegenüber deutschen Küchenschaben ermittelt. Weitere Untersuchungen dienten der Bestimmung der oviciden Wirksamkeit, wobei gefunden wurde, daß die Verbindungen auch bei dieser Anwendungsweise gegenüber verschiedenen Arten wirksam sind.

109829/1041

Tabelle IV

Insektizide Wirksamkeit von Hydantoin-3-methylenphosphorsäureestern  
der Formel



109829/1941




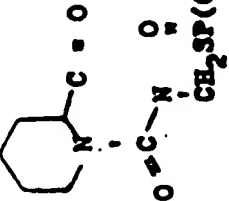
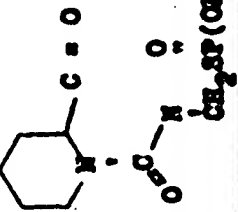




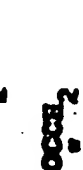


Verbindung R	R <sup>1</sup>	X	Konzentration in ppm	Mexikan. Bohnen- käfer	Milben (Kontakt)	Erwachsenen	Larven	Milben (systemisch)	Erwachsenen	Larven	Blattläuse (Kontakt)	Blattläuse (systemisch)	Hausfliegen
CH <sub>3</sub>	Ethyl	0	250	100	90	60	100	100	100	0	100	0	100
Isopropyl	Ethyl	0	250	100	100	90	90	100	100	100	100	100	100
Isopropyl	Ethyl	3	250	100	100	100	100	100	100	40	90	40	100
Isopropyl	Methyl	3	250	100	100	100	100	100	100	80	100	100	100
Isopropyl	Methyl	0	250	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Ethyl	0	250	80	80	0	80	0	80	0	90	20	-

Tabelle IV (Fortsetzung)

Verbindung R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Konzentration in ppm	maxikanischer Bohnenkürer	Milben (Kontakt)	Erwachsenen Larven	Milben (systemisch)	Erwachsenen Larven	Blattläuse (Kontakt)	Blattläuse (systemisch)	Hausfliegen
	Methyl	Methoxy	S	250	80	90	0	100	0	40	10	-
	Methyl	Methoxy	O	250	100	100	0	80	0	100	80	-
Propyl	Methyl	Methoxy	S	250	100	100	100	100	70	90	100	-
Propyl	Ethyl	Ethoxy	O	250	100	100	100	100	80	100	60	-
Propyl	Methyl	Methoxy	O	250	100	100	100	100	100	100	100	-
				250	100	100	100	100	100	100	100	-
				250	100	100	100	100	70	100	90	-


109829/1944

Tabelle IV (Fortsetzung)

Verbindung R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	x	Konzentration in ppm	mexikan. Bohnenkaffee	Milben (Kontakt)	Krautchen	Larven	Milben (systemisch)	Krautchen	Larven	Blattläuse (Kontakt)	Blattläuse (systemisch)	Hausfliegen
	Allyl	Ethoxy	0	250	100	100	100	100	100	100	80	100	10	-
	Methyl	Methoxy	0	250	100	100	100	50	100	100	0	100	80	-
	Allyl	Trifluoromethyl	0	250	100	100	100	100	0	100	0	100	100	-
	Methyl	Methoxy	3	250	0	0	0	0	40	100	50	10	10	-
	Methyl	Methoxy	0	250	60	100	100	90	90	100	80	100	100	-
	Allyl	Ethoxy	0	250	100	100	100	100	30	100	0	50	20-100	-
	Allyl	Ethoxy	3	250	100	100	100	90	10	100	10	10	10	100

109829/1941

Tabelle IV (Fortsetzung)

Verbindung R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Konsentrat. in ppm	Mexikan. Bohnenkaffee	Milben (Kontakt) Erwachsen	Larven	Milben (systemisch) Erwachsen	Larven	Blattläuse (Kontakt)	Blattläuse (systemisch)	Hausfliege
	Ethyl	Ethoxy	O	250	100	0	0	0	0	100	80	100
Bu	Methyl	Methoxy	O	250	100	100	100	100	100	100	100	100
Bu	Methyl	Methoxy	S	250	100	100	100	100	100	100	100	100
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$	Methyl	Methoxy	O	250	100	100	100	100	100	100	100	100
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	Methyl	Methoxy	O	250	100	100	100	100	100	-	-	-
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	Ethyl	Thio- propyl	O	250	100	100	100	100	100	-	-	-

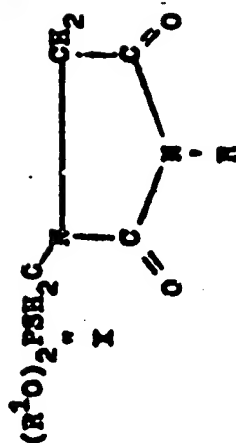
109829/1941

Die in der nachfolgenden Tabelle V enthaltenen Ergebnisse zeigen, daß es wesentlich ist, die Methylenphosphonestergruppe in der 3-Stellung und nicht in der 1-Stellung des Hydantoinringes einzuführen. Als Vergleichsverbindung diente das Hydantoinderivat der nachstehend angegebenen Formel.

109829/1941

Tabelle V (Vergleichsversuche)

Insektizide mit Zusatz von Hydantoin-1-methylenthio-phosphorsäureestern der Formel:



Verbindung R	R¹	Konzentrations- in ppm	Mexikan. Bohnenkäfer	Milben (Kontakt)	Milben (systemisch)	Larven	Milben (Kontakt)	Milben (systemisch)	Larven	Blattläuse (Kontakt)	Blattläuse (systemisch)	Haustiere
	Äthyl	0 250	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00
	Äthyl	0 250	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00
	Äthyl	0 250	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00
	Äthyl	0 250	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00
Isopropyl	Äthyl	0 250	00	10	00	00	00	00	00	00	00	00
Isopropyl	Äthyl	0 250	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00

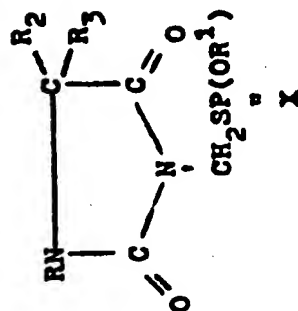
109829/1941

Die Bedeutung der Substituenten in der 5-Stellung ergibt sich aus den in der Tabelle VI enthaltenen Ergebnissen, welche an verschiedenen eigens synthetisierten Verbindungen erhalten wurden, welche in der 5-Stellung zwei Phenylreste, einen Phenylrest oder einen niederen Alkylrest enthalten.

109829/1941

Tabelle VI

Einfluss der Substituenten in 5-Stellung auf die insektizide Wirksamkeit von  
Hydantoinderivaten der nachfolgenden Formel bei 250 ppm



Verbindung				X		Bohnenkfler	Milben (Kontakt)	Larven	Milben (systemisch)	Erwachsenen	Larven	Blattläuse (Kontakt)	Blattläuse (systemisch)	Haarfliegen
R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>											
H	Et	Ph	Ph	O	O	40	20	0	0	0	0	10	0	-
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Ph	O	O	100	0	0	100	0	0	0	30	-
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Ph	S	S	100	60	0	40	0	0	20	0	-
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Et	S	S	100	80	60	80	80	80	90	100	-
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Et	O	O	100	100	80	100	100	60	100	100	-
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Pr	S	S	100	100	0	100	0	0	80	10	-
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Pr	O	O	100	100	100	100	100	100	100	10	-

109829/1941

Zur Bestimmung der Toxizität der 1-substituierten Hydantoine für Warmblüter wurden einige der 1-Alkylhydantoinphosphorsäureester auf ihre akute orale und dermale Toxizität untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle VII zusammengefaßt und zeigen deutlich, daß ein Ersatz des Methylrestes in der 1-Stellung durch höhere Alkylreste sowie substituierte Alkylreste zu einer Verminderung der Toxizität für Säugetiere führt.

109829/1941

## Tabelle VII

## Toxizität von 1-substituierten Hydantoinen

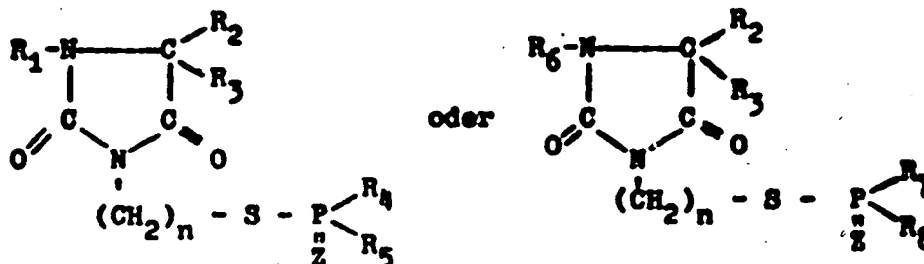
Verbindung	akute orale Toxizität bei Ratten LD <sub>50</sub> in mg/kg	akute dermale Toxizität bei Kaninchen LD <sub>25</sub> in mg/kg
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3\text{N} \text{---} \text{CH}_2 \\    \quad \quad   \\  \text{O}=\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\    \\  \text{N} \\    \\  \text{CH}_2\text{SP}(\text{OCH}_3)_2 \\  \quad \quad \quad \text{O}  \end{array}  $	< 1	12,6
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3\text{N} \text{---} \text{CH}_2 \\    \quad \quad   \\  \text{O}=\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\    \\  \text{N} \\    \\  \text{CH}_2\text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\  \quad \quad \quad \text{O}  \end{array}  $	< 1	< 3
$  \begin{array}{c}  (\text{CH}_3)_2\text{CHN} \text{---} \text{CH}_2 \\    \quad \quad   \\  \text{O}=\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\    \\  \text{N} \\    \\  \text{CH}_2\text{SP}(\text{OCH}_3)_2 \\  \quad \quad \quad \text{O}  \end{array}  $	6,8	25
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \text{---} \text{CH}_2 \\    \quad \quad   \\  \text{O}=\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\    \\  \text{N} \\    \\  \text{CH}_2\text{SP}(\text{OCH}_3)_2 \\  \quad \quad \quad \text{O}  \end{array}  $	17,7	50
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N} \text{---} \text{CH}_2 \\    \quad \quad   \\  \text{O}=\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\    \\  \text{N} \\    \\  \text{CH}_2\text{SP}(\text{OCH}_3)_2 \\  \quad \quad \quad \text{O}  \end{array}  $	14,7	42,7

Die beiden ersten in der  
Tabelle aufgeführten Ver-  
bindungen sind bereits  
bekannte Verbindungen.

109829/1941

P a t e n t a n s p r ü c h e

- (1) Phosphor- und Thiophosphorsäureester substituierter Hydantoine der folgenden allgemeinen Formeln



in denen  $\text{R}_1$  ein organischer Rest ist,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls halogensubstituierten  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_4$  Alkylrest bedeuten,  $\text{R}_4$  ein  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_6$  Alkoxyrest ist,  $\text{R}_5$  einen  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_6$  Alkyl-,  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_6$  Alkylthio-, einen Phenoxyrest oder einen halogensubstituierten Abkömmling bedeutet,  $\text{R}_6$  ein organischer Rest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen ist,  $\text{R}_7$  und  $\text{R}_8$  einen  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_6$  Alkoxyrest bedeuten,  $\text{R}_8$  auch einen  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_6$  Alkyl-,  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_6$  Alkylthio- oder Phenoxyrest oder einen halogensubstituierten Abkömmling oder einen Halogenalkylrest bedeutet,  $\text{Z}$  ein Sauerstoff- oder Schwefelatom ist und  $n$  1 bis 4 ist.

109829/1941

2. S-I-p-Chlorphenyl-3-hydantoinyln-methyl7-O,O-diethyl-phosphorthioat.
3. S-I,5-Diethyl(hydantoinyln)-3-methyl7-O,O-dimethyl-phosphorthioat.
4. O-Ethyl-S-I-methylhydantoinyln-3-methyl7-S-n-propyl-phosphordithioat.
5. S-I-Isopropylhydantoinyln-3-methyl7-O,O-dimethylphosphor-thioat.
6. S-I-Isopropylhydantoinyln-3-methyl7-O,O-diethylphosphor-thioat.
7. S-I-Isopropylhydantoinyln-3-methyl7-O,O-dimethylphosphor-dithioat.
8. S-I-Propylhydantoinyln-3-methyl7-O,O-dimethylphosphorthioat.
9. S-I-Propylhydantoinyln-3-methyl7-O,O-dimethylphosphordithioat.
10. S-I-Propylhydantoinyln-3-methyl7-O,O-diethylphosphorthioat.
11. S-I,5-Pentamethylen-(hydantoinyln)-3-methyl7-O,O-dimethyl-phosphorthioat.
12. S-I,4-Tetramethylen-(hydantoinyln)-3-methyl7-O,O-dimethyl-phosphorthioat.
13. S-I,4-Tetramethylen-(hydantoinyln)-3-methyl7-O,O-dimethyl-phosphordithioat.
14. S-I-Benzylhydantoinyln-3-methyl7-O,O-dimethylphosphor-dithioat.
15. S-I-Benzylhydantoinyln-3-methyl7-O,O-dimethylphosphor-thioat.

100020/1041

16. O-Alkyl-S-I-acetylhydantoinyl-3-methyl-7-S-methylphosphor-  
dithioat.
17. O-Alkyl-I-acetylhydantoinyl-3-methyl-7-S-n-propylphosphor-  
dithioat.
18. S-I-n-Butylhydantoinyl-3-methyl-7-O,O-dimethylphosphor-  
thioat.
19. S-I-n-Butylhydantoinyl-3-methyl-7-O,O-dimethylphosphor-  
dithioat.
20. S-I-S-Methoxyethylhydantoinyl-3-methyl-7-O,O-dimethyl-  
phosphordithioat.
21. S-I-S-Methoxyethylhydantoinyl-3-methyl-7-O,O-dimethyl-  
phosphorthioat.
22. S-I-S-Methoxyethylhydantoinyl-3-methyl-7-O-sec.-butylethan-  
phosphonothioat.
23. S-I-S-Methoxyethylhydantoinyl-3-methyl-7-O-ethylathan-  
phosphonothioat.
24. S-I-Methylhydantoinyl-3-methyl-7-O-sec.-butylethan-  
phosphonothioat.
25. S-I-Acetylhydantoinyl-3-methyl-7-O-sec.-butylethan-  
phosphonothioat.
26. S-I-S-Ethoxyethylhydantoinyl-3-methyl-7-O,O-dimethyl-  
phosphorthioat.
27. S-I-Allylhydantoinyl-3-methyl-7-O,O-dimethylphosphor-  
thioat.

109829/1941

- 28.S-/I-Allylhydantoinyl-3-methyl7-O-ethyl-S-n-propyl-phosphordithioat.
- 29.S-/I-S-Methoxyethylhydantoinyl-3-methyl7-O-ethyl-S-methyl-phosphordithioat.
- 30.S-/I-S-Chloroethylhydantoinyl-3-methyl7-O,O-dimethylphosphor-thioat.
- 31.S-/I-S-Chloroethylhydantoinyl-3-methyl7-O,O-diethylphosphor-dithioat.
- 32.S-/I-S-Acetoxyethylhydantoinyl-3-methyl7-O,O-dimethyl-phosphorthioat.
- 33.S-/I-S-Methylthioethylhydantoinyl-3-methyl7-O,O-dimethyl-phosphorthioat.
- 34.S-/I-S-Methylthioethylhydantoinyl-3-methyl7-O-ethyl-S-methylphosphordithioat.
- 35.S-/I-Dimethylaminohydantoinyl-3-methyl7-O,O-dimethyl-phosphorthioat.
- 36.S-/I,5-Pentamethylenhydantoinyl-3-methyl7-O-ethylathan-phosphonthioat.
- 37.S-/I,5-Tetramethylenhydantoinyl-3-methyl7-O-ethylathan-phosphonthioat.
- 38.S-/I-tert.-Butylhydantoinyl-3-methyl7-O,O-dimethyl-phosphorthioat.
- 39.S-/I-sec.-Butylhydantoinyl-3-methyl7-O,O-dimethyl-phosphorthioat.

109829/1941

40. Verfahren zur Herstellung der Phosphor- und Thiophosphor-säureester substituierter Hydantoine gemäss den Ansprüchen 1 bis 39, dadurch gekennzeichnet, daß man ein geeignetes 3-Halogenmethylhydantoin mit einem geeigneten Metall- oder Ammoniumsalz einer Phosphor- oder Thiophosphorsäure umsetzt.

41. Verwendung der Verbindungen gemäss den Ansprüchen 1 bis 39, insbesondere der Verbindungen gemäss den Ansprüchen 3 bis 5, 8, 9, 17 bis 21, 26, 27, 30 und 33, als Pestizide, insbesondere als Insektizide.

ugs/sch.

109829/1941